

Никульченков Н.Н., Данилов С.В., Черепанов К.Е., Лобанов М.Л.
nikolai.nikulchenkov@urfu.ru

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАГНИТОПРОВОДОВ ИЗ АМОРФНОГО СПЛАВА FINEMET

Аннотация. Калориметрическим и терморентгенографическим методами определены критические точки исходно аморфного сплава системы Fe-Si-Nb-Cu-Mo-B, полученного методом быстрой закалки. Установлен температурный интервал существования сплава в нанокристаллическом состоянии. Определены тепловые эффекты фазовых и структурных превращений, реализующихся в сплаве при нагреве. Результаты измерений использованы для конечно-разностного моделирования и оптимизации термической обработки витых магнитопроводов различных размеров.

Ключевые слова. Аморфное состояние, нанокристаллические сплавы с высокой магнитной проницаемостью, нанокристаллизация, терморентгеновский фазовый анализ, калориметрия, тепловые эффекты, моделирование

Введение

Металлические стекла известны с 60-х годов, как материалы на основе металлических сплавов с не строго упорядоченной структурой [1]. Позже было показано, что некоторые металлические материалы с аморфной структурой обладают заметно лучшими механическими, антикоррозионными или магнитными свойствами, по сравнению с теми же сплавами, имеющими кристаллическое строение [2–4]. Быстрая закалка расплава на вращающийся барабан-холодильник – один из методов получения аморфного металлического материала [5–8]. Продуктом данного метода является сверхтонкая лента, используемая для производства магнитопроводов высокочастотных устройств [9–11]. Аморфные ленты из материала типа Finemet на основе железа имеют состав, позволяющий получить нанокристаллическое состояние, путем термической обработки в определенном интервале температур [12–14]. Нанокристаллическая структура в Finemet сплавах обладает существенно лучшим сочетанием магнитных свойств по сравнению с аморфным состоянием: высокой магнитной проницаемостью μ , низкой коэрцитивной силы H_C , повышенной индукцией B_S [15–17]. На производстве, чтобы получить готовый продукт из нанокристаллического материала, производят отжиг уже собранного магнитопровода. Параметры термической обработки определяются: 1) возможностями оборудования, его параметрами, характеристиками; 2)

параметрами магнитопровода; 3) свойствами материала изделия (теплопроводностью, температурными интервалами превращений в сплаве). Цель отжига – получение всего объема изделия в нанокристаллическом состоянии, не переходя в интервал температур, в котором реализуется процесс рекристаллизации, приводящий к структуре с более крупными зернами, имеющей существенно ухудшенные свойства.

Целью работы является оптимизация параметров термической обработки магнитопроводов из нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$.

Образцы и методика эксперимента

Для получения параметров (коэффициентов) необходимых для проведения численных расчетов, проводились эксперименты по измерению характеристик модельного сплава. Объектом исследования являлся промышленный магнитомягкий сплав типа Finemet $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$ модифицированный молибденом [12, 18, 19]. Исходный образец представлял ленту толщиной 20 мкм и шириной 10 мм с аморфной структурой (аморфный прекурсор), которая изготавливалась методом быстрой закалки расплава на вращающийся барабан-холодильник.

Исследования проводили при нагреве аморфного прекурсора до температуры 700 °С. Для терморентгеновского фазового анализа (ТРФА) использовали установку Bruker ASX ADVANCE D8 с термокамерой AntonPaar НТК 1200N в излучении $K\alpha$ Co ($\lambda = 1,79 \cdot 10^{-10}$ м). Был получен набор дифрактограмм, снятых в интервале температур 100-700 °С с шагом нагрева 25 °С. Каждая дифрактограмма снималась в изотермических условиях для диапазона углов $2\theta = 35-80^\circ$, в течение 25 минут. Скорость нагрева между съемками 30 °/мин. Эффективная скорость нагрева образца составила ~ 1°/мин.

Терморентгеновский анализ показал [20], что в интервале до 450 °С образец находился в аморфном состоянии. При температуре 450 °С произошла кристаллизация образца (перераспределение интенсивности рентгеновского излучения на дифрактограммах: замена гало на набор отдельных рефлексов {110}, {200}, соответствующих ОЦК-решетке). Второе резкое изменение формы рефлексов происходило при температуре 650 °С. При этой температуре ширина дифракционных максимумов становится заметно меньше, а высота существенно больше. Такое изменение свидетельствует о происходящем в образце процессе рекристаллизации.

Калориметрический анализ проводили на установке Netzsch STA 449 C Jupiter со скоростью нагрева 30 °/мин.

Выделение энергии в диапазонах температуры 523-543 °С и 661-675 °С на кривых калориметрического анализа указывает на наличие превращений. Рассчитанные значения удельной теплоты превращения составили соответственно 386 и 88 кДж/моль для кристаллизации и рекристаллизации соответственно [20]. Эти значения хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными для сплавов типа Finemet [21].

В литературе практически отсутствует информация о теплопроводности металлических аморфных сплавов. Прямые измерения теплопроводности на современном оборудовании оказались невозможным из-за малой толщины образца. Было использовано то, что теплопроводность в проводниках преимущественно определяется вкладом электронной подсистемы. Измерения удельного электрического сопротивления проводились на приборе «Linseis LSR-3», в процессе изотермических выдержек при заданных температурах. Нагрев между температурами измерений осуществлялся со скоростью 3 °/мин в статической атмосфере гелия. Данные по электрическому сопротивлению пересчитывались в электропроводность сплава, которая затем пересчитывалась в теплопроводность по закону Видемана-Франца (Рис. 1).

Результаты расчетов и обсуждение

Для моделирования тепловых процессов, реализующихся при термической обработке в материале витых магнитопроводов различных размеров, использовался второй закон Фурье в виде, учитывающем наличие в системе внутреннего источника тепла:

$$\frac{\partial T(x,y,z,\tau)}{\partial \tau} = a \nabla^2 T(x,y,z,\tau) + \frac{q_v}{C\rho}, \quad (1)$$

где T – температура, К; τ – время в секундах; a – коэффициент температуропроводности, характеризующий скорость изменения температуры в любой точке тела, м²/с; ∇^2 – оператор Лапласа; C – теплоемкость материала, Дж/(кг·К); ρ – плотность материала, кг/м³; q_v – удельная мощность источника, то есть количество выделяемой теплоты в единице объема вещества в единицу времени (в данном конкретном случае – объемная плотность тепловыделения при фазовом превращении – кристаллизации), Вт/м³.

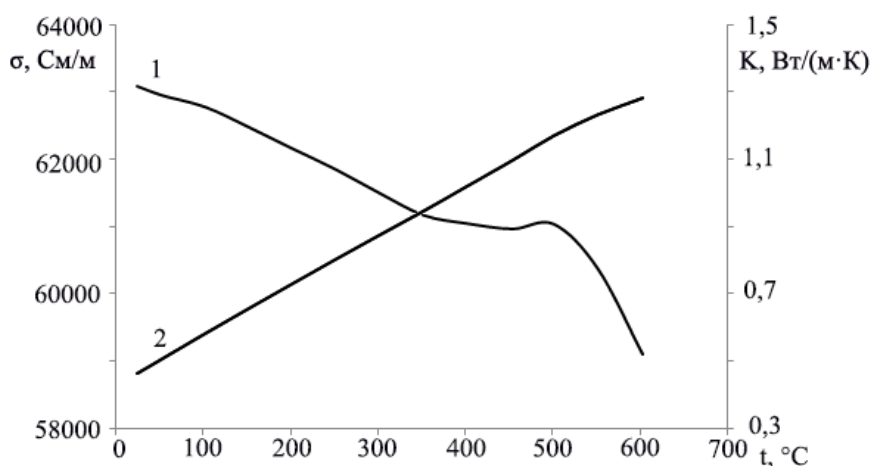


Рисунок 1 – Изменение электропроводности (кривая -1) и теплопроводности (кривая – 2) аморфного сплава в зависимости от температуры

Из промышленного опыта отжига рулонов электротехнических сталей в колпаковых печах известно, что основные тепловые потоки, нагревающие металл, распространяются от торцевых поверхностей по оси рулона. Это связано с тем, что, нагрев через образующую (боковую) поверхность рулона оказывается существенно затруднен рядом причин: 1) любой виток рулона является тепловым экраном для последующего; 2) «атмосферные» зазоры между витками исполняют роль тепловых сопротивлений; 3) также, эту роль выполняют тонкие оксидные слои, покрывающие поверхности ленты магнитопровода. Учет данных фактов позволяет сделать допущение об одномерности задачи нагрева ленты витого магнитопровода, то есть использовать второе уравнение Фурье в виде:

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{g_v}{c\rho}, \quad (2)$$

где x – пространственная координата по направлению параллельному оси магнитопровода $x, \text{м}$; x определен на участке $[0, h]$, где h – высота ленты магнитопровода (толщина магнитопровода).

Для упрощения расчетов при моделировании предполагалось, что поверхность рулона практически мгновенно принимает температуру окружающей среды (печи) – T_0 . Это позволило на границах рассматриваемой области, соответствующих торцевым поверхностям магнитопровода, использовались граничные условия первого рода:

$$T(0, \tau) = T(h, \tau) = T_0(\tau). \quad (3)$$

Для численного решения сформулированной краевой задачи использовался метод конечных разностей в виде явной схемы. Температурное поле в каждом узле пространственной сетки с номером j в $i+1$ момент времени рассчитывалась согласно выражению:

$$T(j, i + 1) = \frac{a \cdot \Delta \tau}{\Delta x^2} [T(j + 1, i) + T(j - 1, i) - 2T(j, i)] + \Delta \tau \frac{q_v}{C\rho} + T(j, i), \quad (4)$$

где Δx – величина пространственного шага по толщине магнитопровода, $\Delta x = h/n$ (где n – число узлов пространственной сетки); $\Delta \tau$ – величина шага по времени, определяемая для явной конечно-разностной схемы как $\Delta \tau \leq (\Delta x)^2/a$.

С целью тестирования предложенного алгоритма, а также оценки времени «прогрева» магнитопровода по толщине при различных значениях h производились расчеты выравнивания температуры по сечению, при постоянной температуре печи $T_0 = 500$ °С, которая составляла величину заведомо ниже температуры фазового превращения T_k (Рис. 2).

Рассчитанные при экспериментально определенных параметрах процесса (a , q_v) времена прогрева магнитопровода (τ_k) составили для $h = 10$ мм – 360 с, 20 мм – 1440 с, 30 мм – 3280 с, 40 мм – 5780 с, что хорошо коррелирует с результатами технологических обработок магнитопроводов из сплавов Finemet. Время прогрева магнитопровода увеличивается по параболическому закону с ростом его толщины (Рис. 2б), что является очевидным следствием прогрева материала преимущественно за счет процесса теплопроводности.

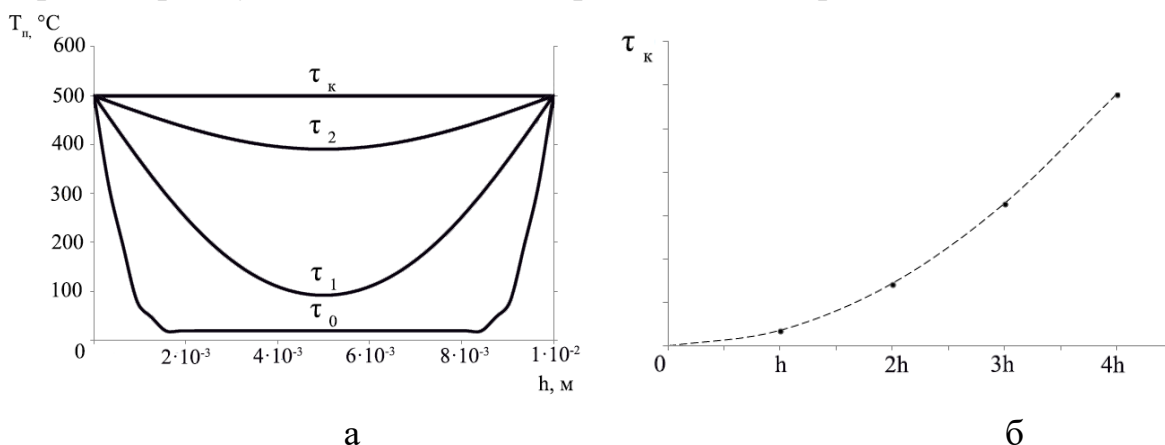


Рисунок 2 – Результаты моделирования нагрева магнитопровода (рулона) при постоянной температуре печного пространства ниже T_k : а – температурное поле по толщине магнитопровода при различных временах отжига $\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_k$; б – зависимость времени выравнивания температуры от толщины магнитопровода ($h = 10$ мм)

Последующие расчеты тепловых полей по сечению магнитопровода проводились при температурах, превышающих температуру фазового превращения. Расчеты проводились в предположении, что в момент достижения j -м пространственным узлом температуры кристаллизации, в нем «включается» внутренний источник тепла. Последнее моделировалось введением в численный алгоритм логического условия.

Моделирование для данного случая показывает, что, разогрев магнитопровода происходит в виде возникновения на поверхностях магнитопровода и распространения с конечной скоростью встречных тепловых волн (Рис. 3). При этом температура пика тепловой волны может существенно превышать температуру отжига. Эффект наиболее существенного повышения температуры материала магнитопровода наблюдается в его центре при встрече тепловых волн. Интересно отметить, что печная атмосфера, окружающая магнитопровод, в этом случае играет роль «холодильника».

Очевидно, возможен разогрев материала магнитопровода до температур, превышающих температуру структурного превращения (рекристаллизации) с соответствующим ухудшением магнитных свойств изделия за счет уменьшения дисперсности его структуры.

Расчеты показывают, что чем больше толщина магнитопровода, тем значительнее происходит его разогрев. Для больших сечений существенно возрастает вероятность превышения порога рекристаллизации, особенно, в центральной области ленты магнитопровода.

Заключение

Калориметрическим и терморентгенографическим методами определены критические точки исходно аморфного сплава системы Fe-Si-Nb-Cu-Mo-B, полученного методом быстрой закалки. Установлен температурный интервал существования сплава в нанокристаллическом состоянии. Определены тепловые эффекты фазовых и структурных превращений, реализующихся в сплаве при нагреве, а также температурная зависимость температуропроводности. Результаты измерений использованы для конечно-разностного моделирования и оптимизации термической обработки витых магнитопроводов различных размеров.

Моделирование показало, что в зависимости от геометрических размеров магнитопровода за счет интенсивного выделения тепла при фазовом превращении, может происходить разогрев материала до температур, предполагающих реализацию структурного превращения.

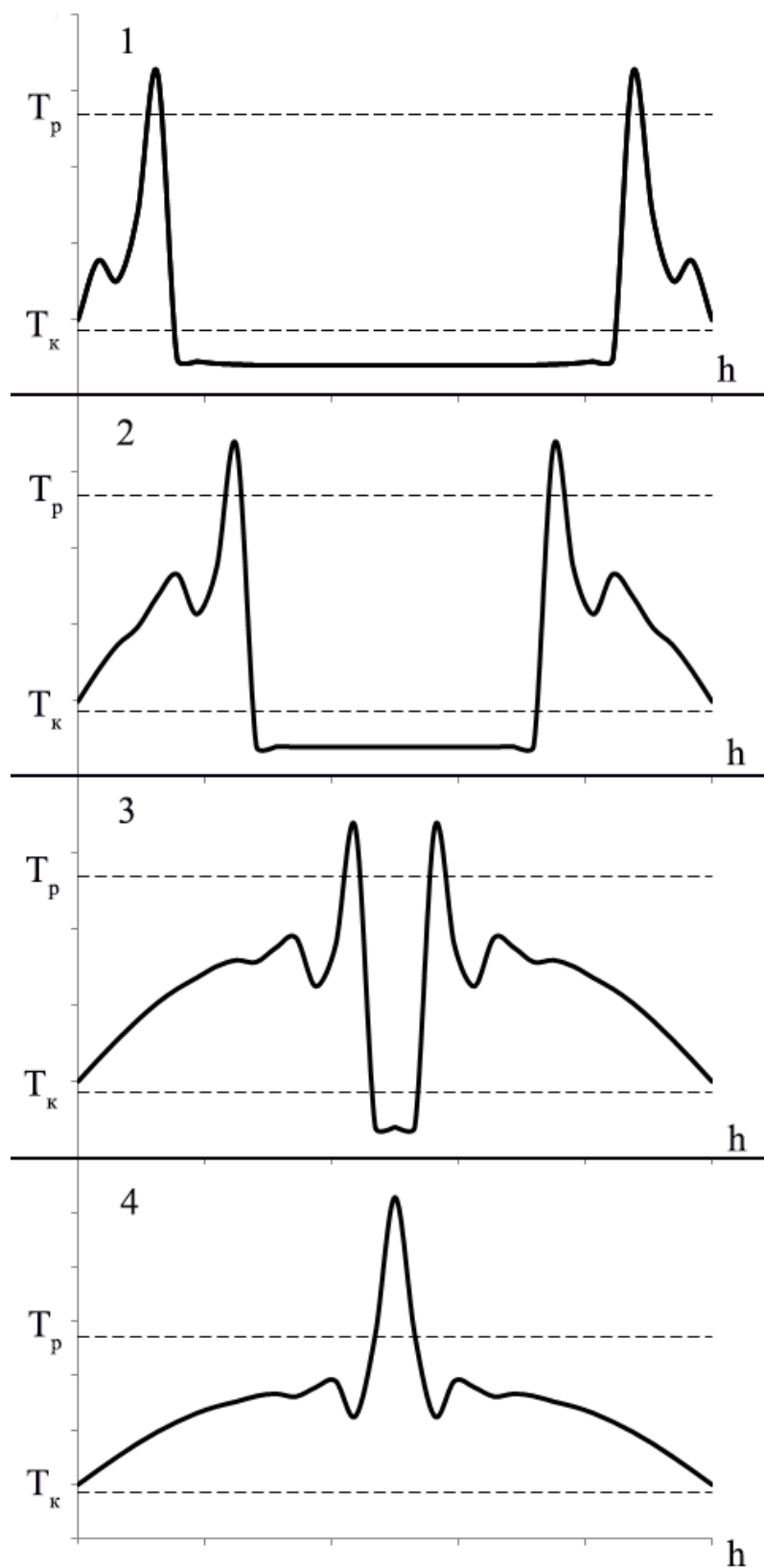


Рисунок 3 – Результаты моделирования «нагрева» магнитопровода (рулона) при постоянной температуре печного пространства выше $T_{кр}$ при различных временах отжига ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4$)

Оптимальной термической обработкой для магнитопровода из ленты сплава типа Finemet с любым сечением является: 1) максимально быстрый нагрев до температуры на 20° ниже температуры кристаллизации; 2) выдержка для выравнивания температуры по сечению; 3) максимально быстрый нагрев до температуры на 20° выше температуры кристаллизации с выдержкой при данной температуре до ее выравнивания по сечению.

Температуры фазовых превращений должны быть определены одним из методов, в которых происходит нагрев материала при скоростях близких к технологическим.

Измерения выполнены на оборудовании лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов ЦКП УрФУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

Библиографический список

1. Duwez P. Non-Crystalline structure in solidified gold-silicon alloys / P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement // Nature. – 1960. – Vol. 187. – P. 869–870.
2. Suryanarayana C. Iron-based bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue // International Materials Reviews. – 2013. – Vol. 58. – P. 131–166.
3. Cheng Y. Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses / Y. Q. Cheng, E. Ma // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56. – P. 379–473.
4. Suryanarayana C. Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – Boca Raton : CRC Press LLC, 2011. – 525 p.
5. Liebermann H. H. Production of Amorphous Alloy Ribbons And Effects Of Apparatus Parameters On Ribbon Dimensions / H. H. Liebermann, C. D. Graham // IEEE Transactions on Magnetics. – 1976. – Vol. 12, Is. 6. – P. 921–923.
6. Стародубцев Ю. Н. Аморфные металлические материалы / Ю. Н. Стародубцев, В. Я. Белозеров // Силовая электроника. – 2009. – № 2. – С. 86–89.
7. Chen H. S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses / H. S. Chen // Acta Metall. – 1974. – Vol. 22. – P. 1505–1511.
8. Li S. Comparison of dendrite and dispersive structure in rapidly solidified Cu–Co immiscible alloy with different heat flow modes / S. Li, F. Liu, W. Yang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). – 2017. – Vol. 27. – P. 227–223.
9. Saturated magnetization and glass forming ability of soft magnetic Fe-based metallic glasses / B. Huang, Y. Yang, A. D. Wang [et. al.] // Intermetallics. – 2017. – Vol. 84. – P. 74–81.

10. Стародубцев Ю. Н. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов / Ю. Н. Стародубцев, В. Я. Белозеров. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2002. – 366 с.
11. Стародубцев Ю. Н. Нанокристаллические магнитомягкие материалы / Ю. Н. Стародубцев, В. Я. Белозеров // Компоненты и технологии. – 2007. – № 4. – С. 144–146.
12. Дилатометрический анализ процесса нанокристаллизации магнитомягкого сплава $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$. / С. Цепелев, Ю. Н. Стародубцев, В. А. Зеленин [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2017. – Т. 118, № 6. – 584–588.
13. Optimization of crystallization, microstructure and soft magnetic properties of Fe-B-Cu alloys by rapid cyclic annealing / X. B. Zhai, L. Zhu, H. Zheng [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 768, Is. 5. – P. 591–597.
14. Yoshizawa Y. Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, K. Yamauchi // Materials Transactions. – 1990. – Vol. 31. – P. 307–314.
15. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic alloys / G. Herzer // Handbook of magnetic materials. – 1997. – Vol. 10. – P. 415–462.
16. Yoshizawa Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // Journal of applied Physics. – 1988. – Vol. 64. – P. 6044–6046.
17. Zhu L. Modulating the crystallization process of $\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}\text{C}_6$ amorphous alloy via rapid annealing / L. Zhu // Journal of alloys and compounds. – 2019. – Vol. 785, Is. 5. – P. 328–334.
18. Магнитные свойства и температурная стабильность сплава типа Файнмет, легированного молибденом / Б. Н. Филлипов [и др.] // Журнал технической физики : ЖТФ. – 2014. – Т. 84, вып. 5. – С. 63–68.
19. Стародубцев Ю. Н. Магнитомягкие материалы : энцикл. слов.-справ. / Ю. Н. Стародубцев. – Москва : Техносфера, 2011. – 664 с.
20. Phase and structural transformations in a nanocrystalline alloy $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$. / N. N. Nikul'chenkov, A. S. Yurovskikh, Y. N. Starodubtsev [et. al.] // Letters on Materials. – 2019. – Vol. 9, Is. 1. – P. 64–69.
21. Conde C. F. Nanocrystallization in $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3(\text{Si},\text{B})_{22.5}$ alloys: influence of the Si/B content / C. F. Conde, A. Conde // Nanostructured Materials. – 1995. – Vol. 6. – P. 457–460.